



TITLE:

高圧合成による高濃度元素置換ペロブスカイト構造酸化物の合成とその物性(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

関, 隼人

CITATION:

関, 隼人. 高圧合成による高濃度元素置換ペロブスカイト構造酸化物の合成とその物性. 京都大学, 2016, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2016-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19520>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

(続紙 1)

京都大学	博 士 (理 学)	氏名	関 隼人
論文題目	高圧合成による高濃度元素置換ペロブスカイト構造酸化物の合成とその物性		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文では、高圧合成法を用いて高濃度に元素置換を行った新規ペロブスカイト構造酸化物の合成を行った。高温高圧力の合成条件では、通常の条件下では安定に得ることが難しい結晶構造や電子状態を準安定相として得ることができることが利点である。</p> <p>第一の研究成果は、高圧合成法により異常高原子価Fe^{4+}、Ni^{4+}を含む新規ペロブスカイト構造酸化物$\text{SrFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$の合成に成功したことである。粉末X線回折から、得られた試料($x \leq 0.5$)の空間群は母物質(SrFeO_3)と同様の$Pm\bar{3}m$であり、Ni置換によって格子定数は減少する傾向が見られた。また、SrFeO_3はヘリカル磁性を示すが、Ni置換により室温以上に転移点をもつ強磁性が発現した。これまでの報告ではNi^{4+}は六方晶ペロブスカイト構造において安定化されており、低スピン($S = 0$, $t_{2g}^6e_g^0$)の非磁性状態であった。しかし、本研究で合成した$\text{SrFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$の磁気円二色性分光測定を行った結果、$\text{Ni}^{4+}$は磁気モーメントを持つことが確認され、Sum ruleから求めたその大きさは$1.26 \mu_B/\text{atom}$であった。このNi^{4+}の磁気モーメントとFe^{4+}の磁気モーメント($S = 2$, $t_{2g}^3e_g^1$)の強磁性的な相互作用は、低温での飽和磁化の大きさや、中性子回折での磁気散乱を説明することができる。異常高原子価状態にあるFe^{4+}とNi^{4+}では3d準位が深くなり酸素の2p軌道と強く混成している。このため、Ni^{4+}では酸素の2p軌道との混成を通してFe^{4+}と強く相互作用することで磁気モーメントが誘起されたと考えられる。試料は金属的な伝導を示しているので、二重交換相互作用的な機構がはたらいて室温以上に転移点を持つ強磁性が発現したと考えることができる。</p> <p>第二の成果は、高圧合成法により$(\text{Sr}/\text{Ca})\text{RuO}_3$のSr/Caサイトへの高いNa置換に成功したことである。ペロブスカイト構造SrRuO_3は金属的な伝導を示し、かつ160 K以下で強磁性を示す珍しい物質である。CaRuO_3も同様の構造であり、金属伝導を示すが、磁気構造については未だにはっきりしていない。Na置換による構造歪みと、ドーピングによるRuイオンの価数変化に伴う物性変化について検討した。これまでの常圧での合成では、SrRuO_3において20%、CaRuO_3において5%のNa置換が報告されていたが、高濃度のNa置換を行うことができず、Na置換効果による系統的な変化を調べることができていなかった。そこで高圧合成法を用いて合成を行ったところ、Naを50%置換した$\text{Sr}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{RuO}_3$、$\text{Ca}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{RuO}_3$の合成に成功した。放射光X線回折による結晶構造解析から、高濃度のNa置換でも空間群$Pnma$のペロブスカイト構造は維持され、どちらの系でも格子定数が減少する傾向が見られた。また、Bond valence sum法からRuの価数を見積もり、Na置換によりRuの平均価数が上昇していることを確認した。SrRuO_3は強磁性を示すが、Na置換により強磁性が抑制され、転移温度が大きく低下した。一方でCaRuO_3においてはNa置換による大きな磁性の変化は見られなかったが、僅かにワイス温度が上昇しており、反強磁性的な相互作用が抑制されていることが分かった。電気伝導性についてはNa置換による大きな変化は見られなかった。高圧合成法によりNaの固溶限を大きく広げたことで、元素置換によるサイズ効果とドーピングによるRuイオンの価数状態について系統的な変化を調べることができた。</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、常圧下では合成の難しい固溶域におけるペロブスカイト構造酸化物に注目し、高圧合成法を用いて安定化を試みた。具体的には $\text{SrFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ 、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Na}_x\text{RuO}_3$ 、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{RuO}_3$ を合成し、その結晶構造、及び磁気特性の詳細を調べたものである。特に SrFeO_3 におけるNi置換である $\text{SrFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ は、酸素八面体が頂点共有したネットワーク上で Ni^{4+} を安定化した初めてのものである。

SrFeO_3 へのNi置換により得た新規ペロブスカイト構造酸化物 $\text{SrFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ の合成と物性測定を行った結果について報告している。得られた試料 ($x \leq 0.5$)は粉末X線回折、中性子回折、メスバー分光測定から、異常高原子価の Fe^{4+} 、 Ni^{4+} を含む新規ペロブスカイト構造化合物であることを明らかにした。 SrFeO_3 はヘリカル磁性を示すが、FeサイトをNiで置換することにより室温以上に転移点を持つ強磁性が発現した。合成した $\text{SrFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ の磁気円二色性分光測定から、 Ni^{4+} は $1.26 \mu_B/\text{atom}$ の磁気モーメントを有することも明らかとなった。これらの結果は、これまでに BaNiO_3 で報告されていたような Ni^{4+} が非磁性であるという結果とは大きく異なるものである。隣接する Fe^{4+} の大きな磁気モーメントが、酸素との混成により、 Ni^{4+} の磁気モーメントを誘発しているというモデルを提案した。

SrRuO_3 と CaRuO_3 へのNa置換は高圧合成法を用いることにより、これまでに報告されていた固溶域を大きく広げることに成功した。Na置換による結晶構造と磁気特性の変化の詳細を、イオンサイズ効果とRuの価数変化から説明した。

以上のように本研究では、高圧合成法を用いることによって、常圧では合成の難しい高濃度元素置換を試み、新規ペロブスカイト構造酸化物の合成に成功した。本研究の実験で得られた試料によりこれまで明らかにされていなかった高濃度の置換域における結晶構造、物性変化に関する詳細が明らかとなった。本研究で得られた知見は、従来の手法では難しかった領域での物質合成の可能性を実証し、異常高原子価状態のイオンの示す物性など基礎固体化学における重要な知見を与えるものである。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成28年1月12日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降